

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 30 16 010 A 1

⑤① Int. Cl. 3:
C 01 B 33/18

②① Aktenzeichen: P 30 16 010.2-41
②② Anmeldetag: 25. 4. 80
④③ Offenlegungstag: 29. 10. 81

⑦① Anmelder:
Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Schwarz, Rudolf, Dr., 8755 Azenau, DE; Kleinschmit, Peter,
Dr., 6450 Hanau, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Pyrogen hergestellte Kieselsäure und Verfahren zu ihrer Herstellung

DE 30 16 010 A 1

DE 30 16 010 A 1

01

80 164 FH

3016010

05

D e g u s s a Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main, Weißfrauenstr. 9

10

Pyrogen hergestellte Kieselsäure und Verfahren
zu ihrer Herstellung

15

Patentansprüche

- 20 1. Pyrogen hergestellte Kieselsäure mit einer spezifischen
BET-Oberfläche 250 ± 25 bis 350 ± 25 m²/g und einer Ver-
dickung von 4.000 bis 8.000 mpas in ungesättigten Poly-
estern.
- 25 2. Verfahren zur pyrogenen Herstellung der Kieselsäure,
gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man als Aus-
gangsstoff Siloxan oder ein Gemisch von verschiedenen
Siloxanen verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Siloxan Hexamethyldisiloxan verwendet.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeich-
net, daß man das Siloxan in Gegenwart von Wasserstoff
oder einem Kohlenwasserstoff verbrennt.
- 35 5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man als Rohstoff ein Gemisch aus Silicium-
halogenid und Siloxan verwendet.

25-04-80

Degussa 

01

- 2. -

80 164 FH

3016010

05 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß
man ein Gemisch aus Siliciumtetrachlorid und/oder
Methyltrichlorsilan und Hexamethyldisiloxan verwendet.

10

15

20

25

30

35

130044/0400

01

3.

80 164 FH

3016010

05

D e g u s s a Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main, Weißfrauenstr. 9

10

Pyrogen hergestellte Kieselsäure und Verfahren zu
ihrer Herstellung

15

Die Herstellung pyrogener hochoberflächiger Kieselsäuren
durch Hochtemperaturhydrolyse von Siliciumhalogeniden,
insbesondere von Siliciumtetrachlorid in einer Wasser-
stoffflamme, ist nicht neu. Seit Jahrzehnten werden nach
diesem Verfahren große Mengen sehr reiner hochdispenser
Kieselsäuren hergestellt, die als Verdickungsmittel in
der Lack- und Farbenchemie, bei der Herstellung pasteu-
ser oder salbenartiger Massen, z.B. bei der Zahnpasten-
bereitung und in der pharmazeutischen Industrie eine
sehr große Verbreitung gefunden haben.

25

Es ist bekannt, daß der Grad der mit der pyrogenen Kie-
selsäure erzielbaren Verdickung von vielerlei Faktoren
abhängig ist. Insbesondere bestehen Anhängigkeiten zur
Art des Systems, das verdickt werden soll, zur Kiesel-
säuretype und ihrer angewendeten Konzentration, zum pH-
Wert des Systems und zum Grad der Dispergierung, der mit
einem bestimmten Dispergierungsaufwand erreicht wurde.

30

Dem Einfluß der Kieselsäuretype kommt eine besonders
große Bedeutung zu. Die Verdickung eines Systems ist näm-
lich um so größer, je höher die Aktivität der verwendeten
Kieselsäuretype ist. Als Maß für die Aktivität kann man

35

vereinfachend die äußere spezifische Oberfläche einer
05 Kieselsäure ansehen. Aus diesem Grund sind auch die
pyrogenen Kieselsäuretypen nach der Größe der spezifi-
schen Oberfläche geordnet. Es trifft aber nicht zu, daß
bei einem gegebenen Dispergierungsaufwand die Kiesel-
säuretype mit der höchsten spezifischen Oberfläche auch
10 die größte Verdickungswirkung ausübt. Vielmehr ist es
im allgemeinen so, daß die Verdickungswirkung mit stei-
gender spezifischer Oberfläche der Kieselsäure zunächst
bis zu einem Maximum zunimmt und sich bei weiter stei-
gender Oberfläche wieder vermindert. So hat zum Beispiel
15 eine handelsübliche pyrogene Kieselsäure in einem unge-
sättigten Polyester-Testharz bei gegebener Konzentration
folgende Verdickungswirkungen in Abhängigkeit von der
spezifischen Oberfläche:

20	Spez.Oberfläche	Viskosität
	m ² /g	mpas
	130	2.000
	200	2.900
	300	3.500
25	380	3.000

Wie man sieht, kommt man bei einer gegebenen Konzentra-
tion an Kieselsäure über eine Viskosität von ca. 3.500
mpas nicht hinaus.

30

Es gibt zwar zahlreiche betriebstechnische Möglichkeiten
bei der Herstellung pyrogener Kieselsäuren zu noch höher-
en spezifischen Oberflächen zu gelangen. Sie alle führen
aber, wie gezeigt wurde, bei gleichen mengenmäßigen Ver-
35 hältnissen nicht zu einer Verbesserung der verdickenden

01

05 Wirkung der pyrogenen Kieselsäure. Andererseits sind die betriebstechnischen Möglichkeiten, die verdickende Wirkung von pyrogener Kieselsäure bei gegebener spezifischer Oberfläche zu verbessern, sehr eng begrenzt oder erfordern einen unvertretbaren hohen Aufwand.

10 Es wurde nun gefunden, daß sich bei Verwendung von Siloxan oder einem Gemisch von verschiedenen Siloxanen als Rohstoff für die Herstellung von pyrogener Kieselsäure unter bestimmten Betriebsbedingungen Produkte erhalten lassen, die sowohl in organischen Flüssigkeiten als auch in wäßrigen Systemen eine ungewöhnlich hohe verdickende Wirkung ausüben.

20 Gegenstand der Erfindung ist eine pyrogen hergestellte Kieselsäure mit einer spezifischen BET-Oberfläche von $250 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $350 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Verdickung von 4.000 bis 8.000 mpas in ungesättigten Polyesterharz.

25 Als Siloxan kann man Octamethyltrisiloxan, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylcyclotrisiloxan oder 1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethylcyclotetrasiloxan verwenden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann man als Siloxan Hexamethyldisiloxan verwenden.

30 Ein Vorteil der Verwendung dieses Rohstoffes liegt in seiner Chlorfreiheit, die einen Verzicht auf eine sonst unbedingt erforderliche nachträgliche Entsäuerung der Kieselsäure mit einem Wasserdampf/Luftgemisch bei hoher Temperatur ermöglicht.

35

-6-

130044

01

- 6. -

80 164 FH 3016010

Aufgrund des sehr hohen Energieeinhaltes von Hexamethyl-
 05 disiloxan ist es möglich, diese Substanz als Dampf/Luft-
 gemisch in einem geeigneten Brenner ohne Zusatz von z.B.
 Wasserstoff abzubrennen, wobei Produkte mit Oberflächen
 in Abhängigkeit von den Betriebseinstellungen erhalten
 werden können, wie das mit anderen bekannten Rohstoffen,
 10 z.B. Siliciemtetrachlorid, möglich ist. Allerdings ist
 die verdickende Wirkung dieser so hergestellten Produkte
 nicht so ausgeprägt, wie wenn man zusätzlich Wasserstoff
 mit in das Dampf/Luftgemisch einbringt und unter Berück-
 sichtigung ausreichender Luftmengen gemeinsam mit dem Hexa-
 15 methylidisiloxan abbrennen läßt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann
 man daher das Siloxan in Gegenwart von Wasserstoff oder
 einem Kohlenwasserstoff verbrennen.

20

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man
 als Rohstoff ein Gemisch aus Siliciumhalogenid und Siloxan
 verwenden. Dabei wird besonders bevorzugt ein Gemisch aus
 Siliciemtetrachlorid und/oder Methyltrichlorsilan und Hexa-
 25 methylidisiloxan verwendet.

Auf diesem Wege konnten Produkte erhalten werden, die
 eine bisher nicht gekannte verdickende Wirkung auf die ver-
 schiedensten flüssigen Systeme ausüben.

30

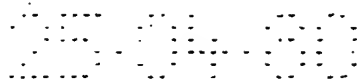
Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand
 näher erläutern und beschreiben:

Beispiel 1

35 In einem Verdampfer werden 3,4 Liter Siliciemtetrachlorid
 pro Stunde, das sind 5,03 kg, verdampft und mit 4,3 m³ auf

80°C erwärmte Luft vermischt. Das Silan/Luftgemisch wird
05 sodann in das Schaftende des Brenners, gemäß US-PS
3 086 851 tangential eingeleitet und dort mit 1,76 m³/h
Wasserstoff, der durch einen zweiten Stutzen einströmt,
homogen vermischt. Die sternförmigen Einbauten des Bren-
nerschaftes bewirken eine Laminierung der Gasgemische,
10 die an der Brenneröffnung mit einer Geschwindigkeit von
23,8 m/sec austritt und dort nach der Zündung abbrennt.
Der Brenneraustritt hat einen Durchmesser von 10 mm. Zur
Stabilisierung der Flamme und zur Verhinderung von An-
sätzen am Brennerende läßt man durch einen die Brenner-
15 mündung umgebenden Ringspalt 0,35 m³/h Wasserstoff aus-
treten und als Flammenmantel ebenso abbrennen. Die heißen
Reaktionsprodukte der Flammenzone werden in eine Kühlkam-
mer eingesaugt und nach der Abkühlung auf < 150°C pneu-
matisch einer Filtrationsanlage zugeführt. In der Fil-
20 teranlage trennt man die erhaltene pyrogene Kieselsäure
von den gasförmigen Reaktionsprodukten Sauerstoff, Stick-
stoff, Wasserdampf und Chlorwasserstoff. Die noch etwa
1 % Chlor enthaltende Kieselsäure wird anschließend in
einer auf 600°C geheizten Reaktionsstrecke mit Hilfe eines
25 Wasserdampf/Luftgemisches nachentsäuert und schließlich
in einem Bunker abgesetzt. Die Ausbeute pro Stunde be-
trägt 1,78 kg SiO₂.

Die spezifische Oberfläche der erhaltenen Kieselsäure be-
30 stimmt nach BET beträgt 215 m²/g. Mit diesem Produkt läßt
sich ein ungesättigtes Polyesterharz in einem Test, wie
er weiter unten beschrieben ist, auf eine Viskosität von
2.980 mpas bringen. Mit dem gleichen Produkt erreicht man
in einer Zahnpasta-Testrezeptur, die weiter unten ist,
35 eine Verdickung von 2.200 mpas.

Beispiel 2

- 05 In gleicher Weise wie im Beispiel 1 werden 0,546 Liter Hexamethyldisiloxan $\hat{=}$ 0,752 kg pro Stunde verdampft. und mit 7,11 m³/h auf 120°C vorerwärmter Luft vermischt. Das Siloxan/Luftgemisch überführt man in den Brenner gemäß US-PS 3 086 851 und läßt es an der Brenneröffnung
10 mit einer Geschwindigkeit von ca. 25,5 m/sec ausströmen und abbrennen. Die Reaktionsflamme ist wie im Beispiel 1 mit einer reiner Wasserstoffflamme von 0,35 m³ H₂/h eingemantelt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsprodukte aus der Flamme in der Kühlzone auf < 150°C wird die erhaltene
15 Kieselsäure von der gasförmigen Reaktionsmischung aus Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid durch eine Filtration oder mit Hilfe eines Zyklons abgetrennt.
- Es werden pro Stunde 0,55 kg pyrogene Kieselsäure erhalten.
20 ten. Die spezifische Oberfläche nach BET der Kieselsäure beträgt 159 m²/g. Die Viskosität eines nach der Prüfvorschrift gemäß Beispiel 1 verdickten ungesättigten Polyesterharzes liegt bei 1.575 mPas.

Beispiel 3

- Gemäß Beispiel 1 werden 0,819 Liter $\hat{=}$ 1,13 kg Hexamethyldisiloxan verdampft, mit 16,86 Nm³ auf 120°C erwärmter Luft vermischt und in einen Brenner der beschriebenen
30 Konstruktion eingeleitet. Gleichzeitig werden 1,46 m³ Wasserstoff in den Brenner eingeleitet und mit den anderen beiden Komponenten homogen vermischt. Die drei Ausgangsstoffe strömen mit einer Geschwindigkeit von 65,4 m/sec aus und brennen nach der Zündung mit rauschen-
35 der Flamme ab. Die Mantelwasserstoffmenge beträgt wieder

0,35 m³/h. Eine Nachentsäuerung der nach Abkühlung der
 05 Reaktionsprodukte und nach Abtrennung der gasförmigen
 Stoffe erhaltenen Kieselsäure (0,83 kg SiO₂/h), wie im
 Beispiel 1 ist nicht erforderlich. Die spezifische Ober-
 fläche nach BET der erhaltenen Kieselsäure beträgt 334 m²/g.
 Die Viskosität des ungesättigten, mit diesem Versuchsprodukt
 10 verdickten Polyestertestlackes liegt mit 7.595 mpas unge-
 wöhnlich hoch.

In einer Zahnpasten-Grundmasse erreicht man gemäß dem
 beschriebenen Test eine Verdickung von 4.300 mpas. Die
 15 Kieselsäure läßt sich in der Grundmasse sehr gut dis-
 pergieren. Die Homogenität der verdickten Grundmasse ist
 ebenfalls gut. Es lassen sich keine störenden Gritteil-
 chen feststellen. Bei mehrtägiger Lagerung der verdickten
 Grundpaste kommt es zu einem weiteren Viskositätsanstieg,
 20 der schließlich Werte von mehr als 6.000 mpas erreicht.

Beispiel 4

Zur Herstellung einer Kieselsäure mit geringerer spezi-
 25 fischer Oberfläche und einem gegenüber dem Ergebnis von
 Beispiel 3 abgesenkten Verdickungsverhalten wird ent-
 sprechend dem Beispiel 3 verfahren, mit dem Unterschied,
 daß nur 15,08 m³ Luft zur Anwendung kommen. Die Ausström-
 geschwindigkeit der 3-Komponentenmischung aus dem Bren-
 30 ner beträgt in diesem Fall 59 m/sec. Die spezifische Ober-
 fläche der erhaltenen Kieselsäure beträgt 241 m²/g und
 die Viskosität des ungesättigten Polyesterharzes gemäß
 Beispiel 1 liegt bei 4.405 mpas.

Beispiel 5

05 Zum Nachweis, daß sich auch mit Gemischen aus Silicium-
tetrachlorid und/oder Methyltrichlorsilanen und Hexame-
thyldisiloxan pyrogene Produkte mit gegenüber Beispiel 1
verbesserten Eigenschaften herstellen lassen, wird ein
Gemisch von 0,41 Liter/h Hexamethyldisiloxan (0,565 kg)
10 und 1,7 Liter/h Siliciumtetrachlorid (2,516 kg) verdampft,
mit 9,25 Nm³ vorerwärmter Luft gemischt und in den Bren-
ner gleichzeitig mit 1,612 m³/h Wasserstoff eingeleitet.
(Eine Alternative stellt folgende Mischung dar, die zu
gleichen Ergebnissen führt: 0,565 kg/h Hexamethyldisiloxan,
15 1,89 kg/h Siliciumtetrachlorid, 0,563 kg/h Methyltrichlor-
silan). Die Gasmischung verläßt den Brenner mit einer Ge-
schwindigkeit von 39,9 m/sec und brennt nach der Zündung
am Austritt ab. Die Mantelwasserstoffmenge beträgt 0,350 m³/h.
Die Kieselsäure wird wieder, wie im Beispiel 1, zunächst nach
20 Abkühlung von den gasförmigen Reaktionsprodukten getrennt
und dann mit Luft/Wasserdampf bei 600°C vom restlichen Chlor
befreit. Es werden pro Stunde 1,3 kg pyrogener Kieselsäure
erhalten, die zu 68,1 % aus dem Siliciumtetrachlorid und zu
31,9 % aus dem Hexamethyldisiloxan stammen. Die Viskosität
25 von Polyesterharz gemäß der Prüfvorschrift von 3.690 mpas ist
immer noch deutlich höher als die der Kieselsäure gemäß
Beispiel 1. Desgleichen ist die Viskosität der Zahnpasten-
grundmasse mit 2.914 mpas höher als die der Kieselsäure
gemäß Beispiel 1.

30

-11-

35

05 Prüfung des Verdickungsverhalten von pyrogener Kiesel-
säure bei Dissolverdispergierung

1. Grundlage

Maßstab des Verdickungsverhaltens ist die Viskosität
10 eines mit pyrogener Kieselsäure vermischten Polyester-
harzes.

Die Einheit der dynamischen Viskosität ist die Pascalse-
kunde (Pas). Eine Millipascalsekunde (mPas) entspricht
15 der bisher gebräuchlichen Einheit Centipoise (cP). Die
Bestimmung der Viskosität erfolgt mit einem Rotations-
viskosimeter nach DIN 53 214.

2. Geräte und Reagenzien

20 Rotovisko RV 1-3 oder Nachfolgetypen (Firma Haake,
Karlsruhe) mit Wasserthermostat, Prüfkörper MV 2 und
Meßkopf 50.

Dissolver, Ø der Dispergierschreibe 5 cm

25 Plastikbecher, äußerer Durchmesser 8,4 cm

Ludopal P6 (BASF, mit einer Viskosität von 1100 ± 100 mPas)

Monostyrollösung (100 g Monostyrol und 0,4 g Paraffin)

Tafelparaffin 50/52°C, Ölgehalt 1 - 1,5 %, Firma Jung,Atlanti
Refining GmbH, Hamburg

30

3. Durchführung

In 142, 5 Gew.-Teile Ludopal^R P6 werden 7,5 Gew.-Teile
pyrogene Kieselsäure in einem Plastikbecher eingewogen
(mit dem Spatel von Hand vermischt) und mit einem Dissol-
35 ver fünf Minuten lang bei 3000 Upm dispergiert (Dissol-
verscheibe ca. 1 mm vom Boden des Plastikbechers entfernt).

01

- 12. -

80 164 FH

3016010

60 g der erhaltenen Paste werden mit 63 g Polyesterharz
05 und 27 g Monostyrollösung versetzt, mit einem Spatel gut
verrührt und in dem genannten Plastikbecher mit dem Dis-
solver drei Minuten bei 1500 Upm dispergiert.

Um Verluste an Styrol zu vermeiden, wird der Becher
10 während der Dispergierung mit einem Plastikdecke abge-
deckt. Zur Entfernung von eingeschlossenen Luftbläschen
wird die Probe kurzzeitig evakuiert.

Nach einer Standzeit von 1 Stunde und 45 Minuten wird die
15 Probe in den Meßbecher eingefüllt. Der Meßbecher wird in
den Temperierkopf eingeschraubt und bei 22°C temperiert.
Nach 15 Minuten Standzeit erfolgt die Viskositätsmessung
bei einem Schergefälle von $D = 2,72 \text{ s}^{-1}$. Der Zeiger am
Anzeigeninstrument wird nach 30 Sekunden abgelesen. Nach
20 dieser Zeit ist ein annähernd konstanter Wert erreicht.

4. Auswertung

Aus der vorgelegten Geschwindigkeit, dem Zeigerausschlag
und der Eichkonstante des verwendeten Drehkörpers erhält
25 man die Viskosität nach der Gleichung:

$$\eta = U \cdot S \cdot K \text{ (mPas)}$$

U - Geschwindigkeitsstufe des Roto-
visko (Bei RVI = 162)
S - angezeigte Skalenteile
30 K - Eichkonstante des verwendeten
Drehkörpers

-13-

35

130044/0400

01

- 13. -

80 164 FH 3016010

Testrezeptur für Zahnpasten

05

Zusammensetzung der Phosphatgrundmasse:

	Wasser	35,05
	Dehydazol A 400 P	0,80
10	Solbrol M-Na	0,15
	Glyzerin	12,00
	Sorbitol	15,00
	Dicalziumphosphat-Dihydrat (L)	34,00
		<hr/>
15		97,00

In 97 g dieses Vorkonzentrates wurden 3 g pyrogene Kieselsäure mit einem Spatel eingearbeitet und anschließend 3 x auf einem Dreiwalzenstuhl homogenisiert. Anschließend wurde die eingeschlossene Luft im Exsiccator entfernt. Von der so hergestellten Paste wurde nach 1. Tag die Viskosität mit dem Rotovisko System PK Nr. 8012 Geschwindigkeit 27 bestimmt.

25

30

35

01

- 14 -

80 164 FH 3016010

Zusammenfassung

- 05 Pyrogen hergestellte Kieselsäure und Verfahren
 zu ihrer Herstellung

10 Durch die Umsetzung von Siloxan entweder allein oder im
 Gemisch mit Siliciumhalogeniden mit Wasserstoff oder Kohlen-
 wasserstoff wird eine Kieselsäure mit erhöhter Verdickungs-
 wirkung erhalten.

15 Eine erhöhte Verdickungswirkung wird auch erhalten, wenn man
 das Siloxan ohne Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff umsetzt.
 Die pyrogene Kieselsäure ist charakterisiert durch eine spe-
 zifische BET-Oberfläche von 250 ± 25 bis 350 ± 25 m²/g und
 einer Verdickung von 4.000 bis 8.000 mpas in ungesättigtem
 Polyesterharz

20

25

30

35

130044/0400